

High-temperature fuel cell with improved solid-electrolyte/electrode interface and method of producing the interface

Patent Number: ☐ US5629103

Publication date: 1997-05-13

Inventor(s): WERSING WOLFRAM (DE); IVERS-TIFFEE ELLEN (DE); LANDES HARALD (DE); MAENNER RUTH (DE); NOELSCHER CHRISTOPH (DE); SCHMIDT HARALD (DE); SCHNOELLER MANFRED (DE)

Applicant(s): SIEMENS AG (DE)

Requested Patent: ☒ WO9425994

Application Number: US19950535240 19951027

Priority Number (s): DE19934314323 19930430; WO1994DE00425 19940418

IPC Classification: H01M8/10

EC Classification: H01M8/12B2

Equivalents: AU6502394, AU682031, ☒ DE4314323, ☒ EP0696386, JP8509570T, NO954331

Abstract

PCT No. PCT/DE94/00425 Sec. 371 Date Oct. 27, 1995 Sec. 102(e) Date Oct. 27, 1995 PCT Filed Apr. 18, 1994 PCT Pub. No. WO94/25994 PCT Pub. Date Nov. 10, 1994 To improve stability and efficiency of a high-temperature solid-electrolyte fuel cell of planar multilayer design, it is proposed to increase the effective interface between the electrolyte layer and an electrode layer. This is achieved by a suitably treated surface of the electrolyte layer or by a porous and/or rough interlayer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

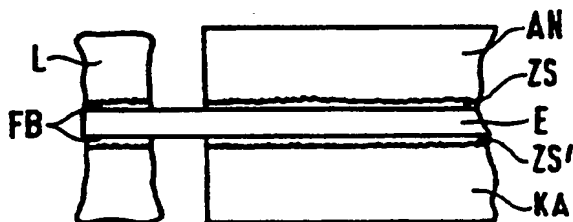
PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : H01M 8/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/25994 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00425 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. April 1994 (18.04.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 14 323.7 30. April 1993 (30.04.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WERSING, Wolfram [DE/DE]; Weidenweg 14, D-85551 Kirchheim (DE). IVERS-TIFFEE, Ellen [DE/DE]; Hirnerweg 18, D-81245 München (DE). LANDES, Harald [DE/DE]; Waldstrasse 38, D-90607 Rückersdorf (DE). MÄNNER, Ruth [DE/DE]; Wendelsteinstrasse 14, D-85667 Oberpfaffenhofen (DE). NÖLSCHER, Christoph [DE/DE]; Wielandstrasse 6, D-90419 Nürnberg (DE). SCHMIDT, Harald [DE/DE]; Ibherstrasse 67, D-81739 München (DE). SCHNÖLLER, Manfred [DE/DE]; Grete Hoffmann Weg 24, D-85778 Haimhausen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL WITH IMPROVED SOLID ELECTROLYTE/ELECTRODE CONTACT SURFACE, AND METHOD OF PRODUCING THE CONTACT SURFACE</p>		
<p>(54) Bezeichnung: HOCHTEMPERATURBRENNSTOFFZELLE MIT VERBESSERTER FESTELEKTROLYT/ELEKTRODEN- GRENZFLÄCHE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER GRENZFLÄCHE</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>In order to improve the stability and efficiency of a high-temperature solid-electrolyte fuel cell of planar design, the invention proposes that the effective area of the contact surface between the electrolyte layer (E) and electrode layer (AN, KA) is increased. This is done by suitable treatment of the electrolyte-layer surface or by introducing a porous and/or rough intermediate layer (ZS, ZS').</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Zur Verbesserung von Stabilität und Wirkungsgrad einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle in planarer Mehrschichtbauweise wird vorgeschlagen, die effektive Grenzfläche zwischen der Elektrolytschicht (E) und einer Elektroden-schicht (AN, KA) zu vergrößern. Dies wird mit einer entsprechend behandelten Oberfläche der Elektrolytschicht oder mit einer porösen und/oder rauen Zwischenschicht (ZS, ZS') erreicht.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5 Hochtemperaturbrennstoffzelle mit verbesserter Festelektrolyt/
Elektroden-Grenzfläche und Verfahren zur Herstellung der Grenz-
fläche.

10 In einer Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle wird die
Verbrennungsreaktion eines gasförmigen Brennstoffs mit Luft
elektrochemisch durchgeführt. Die Redoxreaktion findet in der
Nähe des beidseitig mit Elektroden versehenen Feststoffelektrolyten statt. Brennstoffmoleküle werden durch Abgabe von
15 Elektronen oxidiert, während der Sauerstoff auf der anderen
Seite des Festelektrolyts durch Aufnahme durch Elektronen reduziert wird. Der Festelektrolyt trennt die Reaktionspartner, verhindert den elektrischen Kurzschluß und sorgt für einen
Stoffausgleich, da er eine hohe Leitfähigkeit für Ionen bei
gleichzeitig niedriger Leitfähigkeit für Elektronen aufweist.

20 Bekannte Hochtemperaturbrennstoffzellen besitzen einen Festelektrolyten aus voll stabilisiertem Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), das bei ca. 950°C eine ausreichende Ionenleitfähigkeit aufweist, bei der die Brennstoffzelle mit hinreichend
25 niedrigen inneren Verlusten betrieben werden kann.

Um am Arbeitspunkt der Brennstoffzelle eine über die Potentialdifferenz einer einzelnen Zelle hinausgehende Betriebsspannung zu erhalten, werden mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet.
30 Im planaren Brennstoffzellenstapelkonzept geschieht dies in einfacher Weise durch Übereinanderstapeln einzelner Brennstoffzellen, wobei dazwischenliegende bipolare Schichten und Platten aus einem sogenannten ICM-Material (Inter Connection Material) die Abdichtung der Gasräume und die elektrische Verbindung
35 zwischen zwei benachbarten Einzelzellen gewährleisten.

- Bei der Verwirklichung des planaren Brennstoffzellenkonzepts treten noch einige wesentliche Probleme auf, die einen wirtschaftlichen Einsatz von Hochtemperaturbrennstoffzellen bislang erschweren. So liegt ein Problem beispielsweise in der Auswahl der für die Brennstoffzellen verwendeten Materialien, die den hohen Betriebstemperaturen bis ca. 1100°C bei gleichzeitig hohen Drücken des Brennstoffgases bzw. des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs von bis zu 16 Bar standhalten müssen. Durch die hohen Betriebstemperaturen setzen vor allem an den Grenzflächen zwischen zwei benachbarten Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung chemische und physikalische Prozesse ein, die die Langzeitstabilität der Hochtemperaturbrennstoffzelle gefährden. Durch Interdiffusion zwischen einzelnen Schichten verändert sich die chemische Zusammensetzung der Schichtmaterialien und dadurch auch deren Eigenschaften. Durch Sinter- und Rekristallisationsprozesse vor allem in dem als Anodenmaterial eingesetzten Cermet (= Ceramic Metal) reduziert sich sowohl die elektrochemische Aktivität als auch die Stabilität bzw. Lebensdauer der Hochtemperaturbrennstoffzelle.
- Ein weiteres Problem besteht darin, sowohl einzelne Brennstoffzellen als auch ganze Brennstoffzellenstapel gegenüber den hohen Betriebstemperaturen und dem hohen Druck gasdicht zusammenzufügen.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit erhöhter Langzeitstabilität, höherer Stromdichte und gasdichter Fügbarkeit anzugeben.
- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Hochtemperaturbrennstoffzelle nach Anspruch 1, die insbesondere eine verbesserte Grenzfläche zwischen Elektrolytschicht und Elektrodenschicht aufweist. Verfahren zur Herstellung dieser Grenzfläche sind in den Ansprüchen 8 und 15 angegeben. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Mit der Erfindung wird die effektive und elektrochemisch aktive Grenzfläche zwischen der Elektrolytschicht und einer Elektroden-
schicht verbessert, und eine Reihe der dort auftretenden
Probleme gelöst. Wesentlicher Gedanke der Erfindung ist es da-
bei, die Grenzfläche zwischen den Schichten durch geeignete
Maßnahmen zu vergrößern. Bislang war man stets bestrebt, die
Oberfläche der Elektrolytschicht ebenso wie die anderer Schich-
ten möglichst glatt zu gestalten, um eine gute Zusammenfügbar-
keit dieser Schichten zum Brennstoffzellenstapel zu erreichen.
Mit der glatten Oberfläche sollte auch die Grenzfläche mög-
lichst gering gehalten werden, um die Grenzflächenprobleme zu
reduzieren. Die Erfindung bietet nun eine Hochtemperaturbrenn-
stoffzelle an, bei der die genannten Probleme in überraschen-
derweise durch eine vergrößerte Grenzfläche gelöst sind.

In einer Ausführung der Erfindung wird die effektive Grenzflä-
che durch eine ionenleitende Zwischenschicht geeigneter Geome-
trie vergrößert. Eine solche Zwischenschicht kann beispiels-
weise eine raue oder poröse Oberfläche aufweisen.

Im einfachsten Fall besteht die Zwischenschicht aus dem glei-
chen Material wie das Elektrolytsubstrat, also beispielsweise
aus vollstabilisiertem YSZ. Die Zwischenschicht stellt zwar ge-
naugenommen einen Teil der Oberfläche der Elektrolytschicht
dar, muß aber nicht sämtliche Eigenschaften erfüllen, die an
einen Festelektrolyten in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle
gestellt werden. Es sind daher auch andere ionenleitende Mate-
rialien geeignet, die für sich als ausschließliches Material
für die Elektrolytschicht ungeeignet wären. Neben dem bereits
erwähnten YSZ kann die Zwischenschicht auch aus mit Titan oder
Niob dotiertem Zirkonoxid bestehen. Auch mit Niob dotiertes
Ceroxid ist insbesondere für die Anodenseite geeignet.

Eine besonders effektive Grenzfläche zwischen Elektrolyt- und
Anodenschicht wird mit einer porösen Zwischenschicht aus YSZ

erzielt, die bereits Anodeneigenschaften aufweist und zum Beispiel in den Poren mit Nickel imprägniert oder beschichtet ist.

5 In entsprechender Weise kann die Zwischenschicht auf der Kathodenseite der Elektrolytschicht aus einer dünnen (Dicke ca. 1 bis 3 μm) und gasdichten Schicht aus ionenleitendem Kathodenmaterial bestehen.

10 Bei der Verwendung der Zwischenschicht mit vergrößerter Oberfläche kann wie bisher eine Elektrolytschicht mit glatter Oberfläche eingesetzt werden, da die zusätzliche Grenzfläche allein von der Zwischenschicht zur Verfügung gestellt wird. Es ist jedoch auch möglich, die Oberfläche der Elektrolytschicht selbst zu vergrößern, beispielsweise durch Ausbilden einer Oberflächenstruktur oder durch Aufrauen der Oberfläche. Zusätzlich
15 kann eine aufgeraute Elektrolytoberfläche mit einer Zwischenschicht kombiniert werden.

20 Mit einer aufgerauten Oberfläche der Elektrolytschicht wird insbesondere auf der Anodenseite eine erhöhte Stabilität der Grenzflächen gegenüber Rekristallisationsprozessen erzielt. In der Anodenschicht und vor allem an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt- und Anodenschicht ist die Anzahl der Tripelpunkte für die Effektivität der elektrochemischen Umsetzung von Bedeutung. Tripelpunkte sind die Orte, an denen ein Gasvolumen in
25 Kontakt mit Bereichen elektronischer und ionischer Leitung tritt. Tripelpunkte befinden sich daher stets an einer (auch inneren) Oberfläche des Cermets und dort an der Grenzfläche zwischen Keramik und Metall. Rekristallisationsprozesse können bei thermischer Belastung der Cermets zur Vergrößerung der
30 Körner und damit zur Verringerung der Anzahl der Tripelpunkte führen. In einer rauhen Elektrolytoberfläche gemäß der vorliegenden Erfindung werden vor allem die metallischen Partikel der Cermet-Anodenschicht in oberflächlichen Vertiefungen eingebettet und so am Wachstum gehindert. Die Anzahl der Tripel-
35

punkte nimmt daher mit der Erfindung nur langsamer oder überhaupt nicht ab und erhöht so die Langzeitstabilität der inneren Struktur am Elektrolyt und dessen Grenzflächen, so daß auch ein dadurch bedingter Leistungsabfall der gesamten Brennstoffzellen während der Betriebsdauer vermindert oder gar ausgeschlossen wird.

- Die beste Lösung stellt jedoch eine Zwischenschicht dar, die eine große Oberfläche aufweist und sowohl elektronisch als auch ionisch leitend ist. Ein jeder Punkt der Oberfläche einer solchen Zwischenschicht ist dabei einem Tripelpunkt gleichwirkend. Ein Material, das sowohl ionisch als auch elektronisch leitend ist, ist beispielsweise mit Gadolinium dotiertes Ceroxid.
- Die Mittel zur Vergrößerung der Grenzfläche können sowohl an der Grenzfläche zur Anodenschicht, als auch - aus einem anderen geeigneten Material bestehend - an der Grenzfläche zur Kathodenschicht, oder an beiden Grenzflächen vorgesehen sein.
- Zur Vergrößerung der Grenzflächen zwischen Elektrolyt- und Elektrodenschicht bieten sich eine Reihe von Verfahren an. Eine vergrößerte Oberfläche der Elektrolytschicht kann bei der Erzeugung der Elektrolytschicht selbst oder erst nachträglich erreicht werden. Beispielsweise ist es möglich, die Elektrolytschicht durch Folien gießen auf einer vorstrukturierten Oberfläche herzustellen. Im einfachsten Fall ist diese Oberfläche eine der Elektrodenschichten, die aufgrund ihrer Porosität bereits von Haus aus eine aufgerauhte und somit vergrößerte Oberfläche besitzen. Möglich ist es auch, die Elektrolytschicht über einem entsprechend vorstrukturierten Formstück aufzubringen, welches später wieder entfernt werden kann, beispielsweise durch Abziehen, oder welches eine sogenannte verlorene Form (lost wax) darstellt. Ein solches, beispielsweise aus Kunststoff bestehendes Formstück, wird spätestens beim Sintervorgang weggebrannt, verdampft oder weggeschmolzen.

Um beide Oberflächen der Elektrolytschicht auf diese Weise zu strukturieren, können zwei Teile in der eben beschriebenen Art erzeugt und beispielsweise als Grünfolien zusammengefügt werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist vorgesehen, der Elektrolytschicht ein- oder beidseitig eine Struktur einzuprägen. Dies kann auf mechanische Weise mit einem geeignet vorstrukturierten Stempel erfolgen, beispielsweise nach dem Foliengießen.

Eine besonders feine Strukturierung und damit eine besonders große Oberfläche der Elektrolytschicht kann erhalten werden, wenn die Elektrolytschicht zunächst mit glatter Oberfläche erzeugt und anschließend mit Hilfe einer Photolackmaske strukturiert wird. Dazu wird die Elektrolytschicht mit einem Photolack beschichtet, die gewünschte Struktur in der Photolackschicht durch Belichten und anschließendes Entwickeln erzeugt, die Oberfläche durch die Photolackmaske erodiert und die Photolackmaske schließlich wieder entfernt. Die Erosion kann durch chemisches Ätzen (naßchemisch oder in der Gasphase), in einem Ätzplasma oder mechanisch erfolgen.

Die Zwischenschicht wird durch bekannte Methoden auf der Elektrolytschicht aufgebracht. Pulverförmige Ausgangsmaterialien für die Zwischenschicht werden mit einem Binder zu einer druckfähigen Paste verarbeitet und beispielsweise mit Hilfe eines Siebdruckverfahrens auf der Elektrolytschicht aufgebracht. Die gewünschte Porosität bzw. Oberflächenrauigkeit kann durch Vermischen der pulverartigen Ausgangssubstanzen mit beispielsweise aus Kunststoff bestehenden Kügelchen erreicht werden, welche beim Sintern ausbrennen, wobei Poren in der Größe der Kügelchen in der Keramikschicht verbleiben. Möglich ist es auch, den Anteil des Binders so zu bemessen, daß beim Sintern einer aufge-

druckten oder anderweitig aufgetragenen Paste eine poröse (Zwischen-) Schicht verbleibt.

5 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung einer porösen Zwischenschicht besteht darin, diese im Sol/Gel-Verfahren aufzubringen. Das die Komponenten der Zwischenschicht in gelöster Form enthaltende Sol wird durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Spin Coating oder durch Sprühbeschichten aufgebracht. Eine entsprechend dünne als Sol aufgetragene Schicht
10 läßt sich aufgrund des Volumenschwunds beim Calzinieren bzw. beim Sintern ebenfalls in eine poröse Schicht überführen.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Zwischenschicht mittels eines EVD-Verfahrens aufzubringen.

15 Alle Aufbringverfahren für die Zwischenschicht können wahlweise auf eine bereits gesinterte Elektrolytschicht oder auf eine noch ungesinterte Keramikfolie für die Elektrolytschicht aufgebracht werden. Außerdem können die Zwischenschichten getrennt
20 oder gemeinsam mit den Elektroden gesintert werden.

Eine gewünschte Oberflächenrauigkeit bzw. Porosität der Zwischenschicht kann auch nachträglich erreicht bzw. verstärkt werden, wenn für die Zwischenschicht eine heterogene Zusammensetzung gewählt wird. Beispielsweise kann von einem pulverförmigen Ausgangsmaterial ausgegangen werden, welches unterschiedliche Körner A und B umfaßt. Nach dem bereits beschriebenen Aufbringen dieser Schicht können die Körner A und B mit einem geeigneten Abtragverfahren unterschiedlich erodiert werden.
25 Beispielsweise kann man dazu
30 zunächst eine normale glatte Schicht aufbringen. Nach dem Sintern dieser Schicht wird diese in einem Ätzprozeß oder unter einem geeigneten Ätzplasma erodiert. Möglich ist es auch, die Erodierung mechanisch durchzuführen, beispielsweise durch Sandstrahlen,
35 Bürsten oder Schleifen.

Unabhängig von der Zusammensetzung der Zwischenschicht kann diese durch Photostrukturierung mit Hilfe einer Photolackmaske und eines geeigneten Erosionsverfahrens strukturiert und somit
5 einer vergrößerten und aufgerauhten Oberfläche versehen werden.

Eine für die Anodenseite der Elektrolytschicht geeignete Zwischenschicht besteht beispielsweise aus einer aktivierten oder stabilisierten Zirkonoxidschicht, die beispielsweise mit Titan
10 oder Niob dotiert ist, mit den angegebenen Verfahren porös erzeugt und nachträglich in den Poren mit Nickel imprägniert ist. Diese Imprägnierung kann durch chemische oder elektrochemische Abscheidung erfolgen. Besonders einfach ist eine solche Abscheidung, wenn in der porösen Zirkonoxidschicht bereits me-
15 tallische Keime vorhanden sind, beispielsweise Nickelpartikel. Die Keime können beliebig klein und auch aus anderen Metallen, beispielsweise aus Palladium bestehen. Über die Abscheidung werden die Keime verstärkt.

20 Eine weitere Möglichkeit der Imprägnierung ist durch chemische Abscheidung aus der Gasphase durch Zersetzung einer flüchtigen Nickelverbindung, oder auch aus einer Nickelsuspension möglich.

Auf die so mit Nickel imprägnierte Zwischenschicht über der
25 Elektrolytschicht wird in bekannter Weise anschließend das Anodencermet abgeschieden, beispielsweise durch ein Siebdruckverfahren.

Um die Struktur dieser bereits metallisches Nickel enthaltenden
30 Zwischenschicht zu erhalten und nicht unnötig durch einen Redoxprozeß zu belasten, wird erfindungsgemäß das Einbrennen der Anode und der getrennt oder gemeinsam aufgetragenen Kathode nicht in Sauerstoff oder Luft, sondern in einer Atmosphäre mit geringerem Sauerstoffpartialdruck durchgeführt. Um dabei jedoch
35 nicht die Kathodenschicht zu beschädigen, sollte der Sauerstoff-

partialdruck gleich oder größer als 10^{-10} MPa betragen. Damit wird erreicht, daß die Nickel/YSZ-Grenzflächen im Bereich der Zwischenschicht nicht durch eine vollständige Oxidation des Nickels zu Nickeloxid beim Einbrennen und durch die anschließende Reduktion beim Betrieb der Hochtemperaturbrennstoffzelle verschlechtert werden.

In einem weiteren Aspekt der Erfindung erfolgt das Aufbringen der porösen Zwischenschicht nach dem Aufbringen der Elektroden-
schicht. Da die Elektrodenschicht gasdurchlässig und daher porös ist, ist es problemlos möglich, beispielsweise ein für die Zwischenschicht geeignete Komponenten enthaltendes Sol auf eine bereits gesinterte Elektrodenschicht aufzutropfen, welches bis zur dichten Elektrolytschicht eindringen kann. In einem Spin-Coating-Verfahren wird das Sol gleichmäßig an der Grenzfläche Elektrolyt-/Elektrodenschicht verteilt. Bei entsprechender Bemessung der Menge an Sol kann eine so dünne Sol/Gel-Schicht erzeugt werden, die in dem anschließenden Calzinierungs- und Sinterprozeß aufgrund des Volumenschwunds aufreißt und dabei porös wird.

Mit jeder der genannten und beschriebenen Zwischenschichten, die entweder porös und/oder oberflächlich aufgerauht, oder auf der Oberfläche mit einer topologischen Struktur versehen sind, wird beim Zusammenfügen der Hochtemperaturbrennstoffzelle ein weiterer Vorteil erzielt. Dazu ist es erforderlich, zwar die Zwischenschicht, nicht aber die darüber aufgebrachte Elektrodenschicht im Randbereich der die Elektrolytschicht bildenden Keramikplatte aufzubringen. Diese von Elektrodenmaterial frei-
bleibenden Randbereiche bilden den Fügerand der Hochtemperaturbrennstoffzelle, der zur Abdichtung mit einem Glaslot beschichtet wird. Dieses ist eine Glaspartikel enthaltende sinterfähige Paste, die in ihrer Zusammensetzung so eingestellt ist, daß sie das Material der Zwischenschicht gut benetzt. Beim abschließenden Zusammensintern der Bestandteile der Hochtempe-

raturbrennstoffzelle, wozu neben der mit Elektroden beschichteten Elektrolytschicht noch Gastransportschichten und bipolare Platten zur Trennung der Einzelzellen benötigt werden, wird das Lot durch die an der Oberfläche der Zwischenschicht auftretenden Kapillarkräfte im Fügebereich fixiert. Ein Kriechen des Lots entlang der Elektrolytschicht, das bei der bisher verwendeten Elektrolytschicht mit glatter Oberfläche beobachtet wurde, wird so verhindert. Die durch die Kapillarkräfte bedingte bessere Haftung des Lots auf der Zwischenschicht sorgt auch für eine bessere und stabile Abdichtung der Hochtemperaturbrennstoffzelle.

Das Lot kann auch nach dem Zusammensintern der Bestandteile der Brennstoffzelle eingebracht werden. Dazu wird eine bei Löttemperatur steife Masse aus Lot und YSZ-Pulver anstelle des reinen Lots in den Fügebereich eingebracht. Die Pulvermatrix verhakt sich mit der aufgerauhten Oberfläche der Zwischenschicht und fixiert diese. Die Kapillarkräfte hindern das Lot die Matrix aus YSZ-Pulver zu verlassen.

Der Vorteil der verbesserten Zusammenfügbarkeit mittels des Glaslotes wird, ähnlich wie mit der Zwischenschicht, auch mit einer aufgerauhten Oberfläche der Elektrolytschicht erzielt.

Im folgenden wird der weitere Aufbau einer Hochtemperaturbrennstoffzelle anhand von drei Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäß zwischen zwei Elektroden-schichten eingebettete Elektrolytschicht im schematischen Querschnitt.

Figur 2 zeigt die gleiche Anordnung mit einer Zwischenschicht, während

Figur 3 einen schematischen Querschnitt durch einen Brennstoffzellenstapel zeigt.

Figur 1 zeigt eine Elektrolytschicht E mit erfindungsgemäß ver-
5 größerter Oberfläche. Sie besteht üblicherweise aus voll stabilisiertem YSZ und wird nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Prinzipiell sind jedoch neben dem YSZ noch weitere ionenleitende Materialien geeignet, sofern diese sich gasdicht sintern lassen und ihre Elektronenleitung vernachlässigbar ist.
10 Weiterhin muß sie bei den Betriebsbedingungen der Hochtemperaturbrennstoffzelle, beispielsweise bei 900°C und 15 Bar Druck sowohl einer reduzierenden als auch einer oxidierenden Atmosphäre gegenüber stabil sein. Eine weitere Anforderung ist die mechanische Stabilität, die zumindest im Verbund mit den Elektrodenschichten gefordert ist. Eine geeignete Dicke der Elektrolytschicht E, die technologisch machbar ist, beträgt 10 bis 15 µm. Allgemein wird jedoch angestrebt, die Elektrolytschicht E so dünn wie möglich zu machen, um die daran abfallende Spannung und damit die Verlustleistung so gering wie möglich zu
20 halten.

Als Material für die Anodenschicht dient üblicherweise ein Cermet aus Nickel und YSZ. Dieses läßt sich mit einem geeigneten Binder zu einer Paste verarbeiten und auf die Elektrolytschicht
25 E aufdrucken. Eine optimale Anodenschicht AN besitzt eine poröse Struktur, bei der Keramik, Nickel und Poren je ein Drittel des Volumens ausmachen. Die Schichtdicke der Anodenschicht AN liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 200 µm.

30 Die auf der anderen Seite der Elektrolytschicht E aufzubringende Kathodenschicht KA besteht aus einem Mischoxid des Typs ABO_3 aus der Gruppe der Perowskite, bei dem die Komponenten A und B jeweils von einem Element gebildet werden, oder eine stöchiometrisch exakte Mischung mehrerer Kationen darstellen. Beispiels-

weise kann A ausgewählt sein aus Lanthan, Strontium und Calcium, während B für Mangan, Kobalt oder Nickel stehen kann.

- Auch die Kathodenschicht KA wird üblicherweise aufgedruckt,
5 kann aber auch separat als Grünfolie hergestellt werden und nachträglich mit der Elektrolytschicht E verbunden werden. Die Kathodenschicht KA ist sowohl ionen- als auch elektronenleitend und besitzt eine der Anodenschicht AN vergleichbare Dicke.
- 10 Die Elektrodenschichten AN und KA können mit einer grünen Elektrolytfolie verbunden und zusammen zu einem Verbund gesintert werden. Möglich ist es aber auch, die Elektrolytschicht E separat zu sintern, mit den Elektrodenschichten AN und KA zu versehen und nochmals als Verbund zu sintern. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, diesen Verbund erst im fertig aufgerichteten Brennstoffzellenstapel und zusammen zu sintern.
- 15

- Figur 2 zeigt die Ausführung der Erfindung, bei der die Elektrolytschicht E eine glatte Oberfläche besitzen kann, dafür
20 aber mit einer Zwischenschicht ZS versehen wird, welche durch eine geeignete Nachbehandlung porös gemacht, aufgeraut oder mit einer die Oberfläche vergrößernden Struktur versehen ist. Die Verfahren zur Aufbringung der Zwischenschicht und zur Vergrößerung deren Oberfläche sowie eine dafür geeignete Materialauswahl wurden bereits beschrieben. Die Dicke der Zwischenschicht beträgt ca. 1 bis 10 Kornlagen und insgesamt maximal
25 ca. 10 µm.

- Die Zwischenschichten ZS können auf einer als Grünfolie vorliegenden Elektrolytschicht E oder einer bereits vorgesinterten Elektrolytschicht E aufgebracht werden. Vor dem Aufbringen der Elektrodenschichten KA und AN wird die zwischen den Zwischenschichten ZS eingebettete Elektrolytschicht E vorzugsweise gesintert, um die poröse Struktur oder zumindest die aufgeraute
30 oder vergrößerte Oberfläche zu fixieren. Das Aufbringen der
- 35

Elektrodenschichten AN und KA erfolgt wie bereits anhand von Figur 1 beschrieben. Zu beachten ist noch, daß für die unterschiedlichen Elektrodenschichten unterschiedliche Zwischenschichten ZS vorgesehen sein können.

5

In Figur 2 ist ein weiterer erfindungsgemäßer Aspekt der Zwischenschicht ZS dargestellt. An den, den Fügebereich FB bildenden Rändern der Keramikfolie (bzw. Elektrolytschicht E) kann die Zwischenschicht abgesetzt sein, so daß sie mit den innen
10 liegenden Schichtbereichen der Zwischenschicht ZS keine Verbindung hat. Auf diesen abgesetzten Fügebereich FB der Zwischenschicht ZS wird auch kein Elektrodenmaterial aufgebracht, da es beim Aufbau des Hochtemperaturbrennstoffzellenstapels zur Aufnahme des Lots L dient. Der Fügebereich FB kann über alle vier
15 Kanten der Elektrolytfolie bzw. -schicht E verlaufen.

Figur 3 zeigt im schematischen Querschnitt einen möglichen Aufbau für einen Brennstoffzellenstapel. Neben dem bereits beschriebenen Verbund Anodenschicht AN/Elektrolytschicht
20 E/Kathodenschicht KA mit gegebenenfalls vorhanden Zwischenschichten sind für eine einzelne Brennstoffzelle SOFC im wesentlichen nur noch Gastransportschichten GTS nötig. Um einen ausreichenden Gasdurchfluß von Brennstoffgasen bzw. von Luft durch die Gastransportschichten GTS zu ermöglichen, sind diese
25 entweder entsprechend porös, oder weisen wie in der Figur dargestellt Gaskanäle GK auf. Für eine einzelne Brennstoffzelle muß das Material für die Gastransportschichten GTS lediglich den Betriebsbedingungen widerstehen. Für einen Brennstoffzellenstapel ist jedoch zusätzlich eine elektrische Leitfähigkeit
30 erforderlich, zu der sich in vorteilhafter Weise noch eine ionische Leitfähigkeit gesellen kann. Üblicherweise bestehen die Gastransportschichten GTS aus dem gleichen Material wie die jeweils benachbarte Elektrodenschicht AN oder KA.

- Die Gaskanäle GK können durch Extrusion der entsprechenden Grünfolien hergestellt werden. Eine poröse Schicht kann durch Beimischen von ausbrennbaren Kügelchen in den zur Herstellung der Gastransportschichten GTS benötigten Schlicker erreicht werden. Besonders vorteilhaft werden die Gaskanäle jedoch nach dem Lost Wax Verfahren hergestellt, bei dem der gewünschten Form der Gaskanäle entsprechende ausbrennbare Kunststoffstreifen in die Grünfolie mit eingegossen und eingepreßt werden.
- Den Abschluß der einzelnen Brennstoffzelle bzw. die Verbindung zur im Stapel benachbarten Einzelzelle bildet eine sogenannte bipolare Platte, auch ICM (Inter Connection Material) genannt, die die Gasräume gasdicht voneinander trennt und durch eine elektronische Leitung die elektrische Verschaltung der Einzelzellen gewährleistet. Das ICM kann aus einer geeigneten keramischen Zusammensetzung bestehen, oder als metallische bipolare Platte ausgebildet sein. Möglich ist es auch, die Gaskanäle in einer metallischen bipolaren Platte zu integrieren. Ein keramisches ICM wird möglichst dünn ausgeführt und kann mit den benachbarten Gastransportschichten GTS zur Erhöhung der Stabilität zu einem Verbundkörper verbunden werden.
- Über der bipolaren Platte wird die nächste Einzelzelle aufgebaut, wobei die Orientierung von Anoden und Kathodenschichten so gewählt wird, daß eine Reihenverschaltung der Einzelzellen erreicht wird. Ein ICM grenzt daher sowohl an eine Brennstoffgase führende als auch an eine von Luft durchströmte Gastransportschicht GTS.
- Die Anzahl von im Brennstoffzellenstapel übereinander geschichteten Einzelzellen ist beliebig, kann jedoch so eingestellt werden, daß entweder ein maximaler Wirkungsgrad, eine maximale Leistung oder gute mechanische Eigenschaften und Langzeitstabilität gegeben sind.

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) in planarer Mehrschichtbauweise mit als Gastransport-, Elektroden- und Elektrolytschichten ausgebildeten keramischen Folien, bei der die Elektrolytschicht (E) zwischen zwei Elektrodenschichten (AN, KA) eingebettet und eine Anoden- und eine Kathodenseite aufweist, und bei der zwischen der Elektrolytschicht und einer Elektrodenschicht Mittel zur Vergrößerung der effektiven Grenzfläche vorgesehen sind.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei der als Mittel zur Oberflächenvergrößerung eine zumindest ionenleitende Zwischenschicht (ZS) mit vergrößerter Oberfläche vorgesehen ist.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 und 2, bei der die Zwischenschicht (ZS) auf der Anodenseite aus mit Titan oder Niob dotiertem Zirkonoxid (YSZ) besteht.
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 1 und 2, bei der die Zwischenschicht (ZS) auf der Anodenseite aus mit Niob oder Gadolinium dotiertem Ceroxid besteht.
5. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, bei der auf der Anodenseite eine poröse Zwischenschicht (ZS) aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid vorgesehen ist, die in den Poren mit Nickel imprägniert ist.
6. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der auf der Kathodenseite der Elektrolytschicht (E) eine ca. 1 bis 3 μm dünne Zwischenschicht (ZS) aus einem ionisch und elektronisch leitenden Kathodenmaterial vorgesehen ist.
7. Brennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

bei der die Elektrolytschicht (E) zumindest eine aufgeraute Oberfläche aufweist.

5 8. Verfahren zum Vergrößern der effektiven Grenzfläche zwischen der Elektrolytschicht (E) einer planaren Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) und einer Elektrodenschicht (AN, KA), ausgewählt aus Anoden- und Kathodenschicht, bei dem auf einer Oberfläche der Elektrolytschicht (E) eine keramische Zwischenschicht (ZS) aufgebracht wird, und die Oberfläche der
10 Zwischenschicht durch eine Nachbehandlung aufgeraut wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
bei dem die Zwischenschicht (ZS) aus einem heterogenen Material besteht und Körner unterschiedlicher Zusammensetzung aufweist,
15 und bei dem eine erodierende Nachbehandlung der Zwischenschicht durchgeführt wird, mit deren Hilfe die unterschiedlichen Körner unterschiedlich stark erodiert werden.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
20 bei dem in die keramische Zwischenschicht (ZS) Körner aus einem ausbrennbaren Material eingebaut und durch eine Sinterung der Zwischenschicht wieder ausgebrannt werden, wobei die Oberfläche der Zwischenschicht vergrößert wird.

25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,
bei dem zwischen der Elektrolytschicht (E) und der Anodenschicht (AN) eine poröse Zwischenschicht (ZS) aus Yttrium-stabilisiertem, mit Titan oder Niob dotiertem Zirkonoxid erzeugt und anschließend in den Poren mit Nickel imprägniert wird.

30 12. Verfahren nach Anspruch 11,
bei dem das Imprägnieren der Poren mit chemischen oder elektrochemischen Methoden erfolgt.

35 13. Verfahren nach Anspruch 11,

bei dem das Imprägnieren in einer gasförmige Nickelverbindungen enthaltenden Atmosphäre erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 8,
5 bei dem die Zwischenschicht (ZS) als Grünfolie auf der Elektrolytschicht (E) aufgebracht und in einer Nachbehandlung durch mechanisches Einprägen einer Struktur oberflächlich aufgeraut wird.
- 10 15. Verfahren zum Vergrößern der effektiven Grenzfläche zwischen einer Elektrolytschicht (E) für eine planare Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle (SOFC) und einer benachbarten Elektrodenschicht, die ausgewählt ist aus Anoden- und Kathodenschicht (AN, KA) , bei dem die Oberfläche der Elektrolytschicht vor dem Aufbringen der Elektrodenschicht aufgeraut
15 wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,
20 bei dem die Elektrolytschicht (E) zunächst mit glatter Oberfläche erzeugt, mit einer fein strukturierten Photolackmaske versehen und schließlich einer erodierenden Behandlung der nicht von der Photolackmaske bedeckten Strukturbereiche unterzogen wird, und bei dem die Photolackmaske anschließend entfernt
25 wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15,
bei dem die Elektrolytschicht (E) durch Foliengießen auf einer Unterlage mit vorstrukturierter Oberfläche erzeugt wird.
- 30 18. Verfahren nach Anspruch 15,
bei dem der Elektrolytschicht (E) eine Oberflächenstruktur mechanisch eingeprägt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 8,

18

bei dem die Zwischenschicht (ZS) mit einem Sol/Gel-Verfahren aufgebracht und durch Calcinieren und Sintern zum "Aufreißen" gebracht wird, wobei die Oberfläche der Zwischenschicht vergrößert wird.

5

20. Verfahren nach Anspruch 19,
bei dem die Zwischenschicht (ZS) durch Spincoating nach dem Aufbringen und Sintern einer Elektrodenschicht (AN, KA) auf der Elektrolytschicht (E) aufgebracht wird.

1 / 1

FIG 1

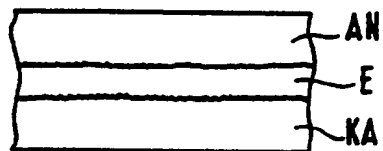


FIG 2

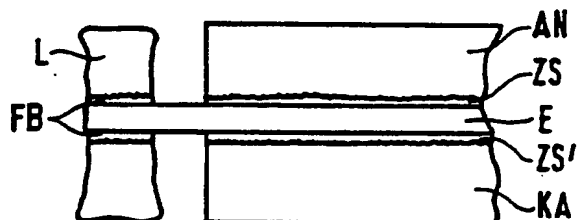
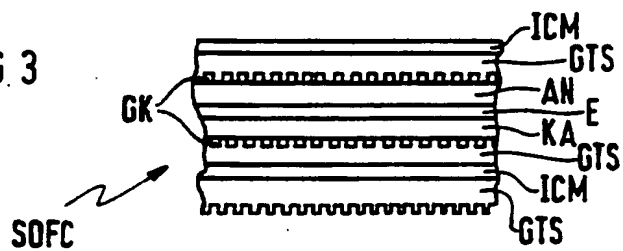


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 0425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 H01M8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20 April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 155497e, YOSHIDA ET AL 'High-temperature solid-electrolyte fuel cells' see abstract & JP,A,03 285 266 (TONEN CORP) 16 December 1991 ---	1,2,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 371 (E-1113) 18 September 1991 & JP,A,03 147 264 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 24 June 1991 see abstract --- -/--	1,2,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 1994

Date of mailing of the international search report

02.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 91/0425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 442 713 (HELMUT TANNENBERGER ET AL) 6 May 1969 see claims 5-7,9	1,5,8
A	---	12,13
X	FR,A,1 513 796 (SOCIÉTÉ ANONYME BROWN, BOVERI) 16 February 1968 see page 1, left column, line 18 - line 24; claims 1,3,4,6; figure 1	1,2,5,8, 10
A	---	12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 371 (E-1113) 18 September 1991 & JP,A,03 147 268 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 24 June 1991 see abstract	1,7,8,15
A	---	16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 348 (E-1107) 4 September 1991 & JP,A,03 134 963 (FUJI ELECTRIC CO LTD) 7 June 1991 see abstract	1,2,6,8, 19
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 277 (E-1089) 15 July 1991 & JP,A,03 095 864 (FUJIKURA LTD) 22 April 1991 see abstract	1,2,7,8, 15
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 513 (E-1283) 22 October 1992 & JP,A,04 190 564 (TOKYO GAS CO LTD) 8 July 1992 see abstract	1,2,7,8, 15,19
X	---	
X	US,A,4 957 673 (J. E. SCHROEDER ET AL) 18 September 1990 see column 10, line 15- line 23; claim 1	1,7
X	---	
X	US,A,4 477 487 (TAKAO KOJIMA ET AL) 16 October 1984 see column 3, line 6 - line 29; claim 1; figure 1	1,2,8,19
X	---	
X	US,A,5 035 961 (BRIAN RILEY) 30 July 1991 see claim 1; figure 6	1
X	---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 336 (E-1237) 21 July 1992 & JP,A,04 101 361 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 2 April 1992 see abstract	1

	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 90/0425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,39 22 673 (SIEMENS AG) 24 January 1991 see column 5, line 10 - line 29; claims 1,2,4,6 ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 506 (E-1148) 20 December 1991 & JP,A,03 222 206 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO) 1 October 1991 see abstract ---	1,2,15
A	EP,A,0 439 938 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 7 August 1991 see page 1, line 51 - line 55 see page 3, line 53 - page 4, line 20 see page 4, line 44 - line 47; claims 1,10,11 ---	1,3,8, 19,20
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 12, 17 September 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 100909y, MIHARA, HIROSHI ET AL 'Solid-electrolyte fuel-cell electrode units, their manufacture and the fuel cells' see abstract & JP,A,01 313 856 (NIPPON, KOKAN K. K.) 19 December 1989 -----	15,17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International publication No
PCT/DE 0425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP-A-03285266	16-12-91	NONE	
US-A-3442713	06-05-69	BE-A- 683076 CH-A- 517383 DE-A- 1596013 FR-A- 1484476 GB-A- 1146483 NL-A- 6608734	27-12-66 31-12-71 29-04-71 27-12-66
FR-A-1513796		CH-A- 486783 DE-A- 1571977	28-02-70 01-04-71
US-A-4957673	18-09-90	US-A- 5057362	15-10-91
US-A-4477487	16-10-84	JP-C- 1501009 JP-A- 56160653 JP-B- 62045496 DE-A- 3118299	28-06-89 10-12-81 28-09-87 04-02-82
US-A-5035961	30-07-91	NONE	
DE-A-3922673	24-01-91	NONE	
EP-A-0439938	07-08-91	US-A- 4971830 JP-A- 4215254	20-11-90 06-08-92
JP-A-01313856	19-12-89	NONE	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 90425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 5 H01M8/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 5 H01M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20. April 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 155497e, YOSHIDA ET AL 'High-temperature solid-electrolyte fuel cells' siehe Zusammenfassung & JP,A,03 285 266 (TONEN CORP) 16. Dezember 1991	1,2,7
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 371 (E-1113) 18. September 1991 & JP,A,03 147 264 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 24. Juni 1991 siehe Zusammenfassung	1,2,5
--- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. August 1994		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 02.09.94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter D'hondt, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,3 442 713 (HELMUT TANNENBERGER ET AL) 6. Mai 1969 siehe Ansprüche 5-7,9	1,5,8
A	---	12,13
X	FR,A,1 513 796 (SOCIÉTÉ ANONYME BROWN, BOVERI) 16. Februar 1968 siehe Seite 1, linke Spalte, Zeile 18 - Zeile 24; Ansprüche 1,3,4,6; Abbildung 1	1,2,5,8, 10
A	---	12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 371 (E-1113) 18. September 1991 & JP,A,03 147 268 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 24. Juni 1991 siehe Zusammenfassung	1,7,8,15
A	---	16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 348 (E-1107) 4. September 1991 & JP,A,03 134 963 (FUJI ELECTRIC CO LTD) 7. Juni 1991 siehe Zusammenfassung	1,2,6,8, 19
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 277 (E-1089) 15. Juli 1991 & JP,A,03 095 864 (FUJIKURA LTD) 22. April 1991 siehe Zusammenfassung	1,2,7,8, 15
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 513 (E-1283) 22. Oktober 1992 & JP,A,04 190 564 (TOKYO GAS CO LTD) 8. Juli 1992 siehe Zusammenfassung	1,2,7,8, 15,19
X	US,A,4 957 673 (J. E. SCHROEDER ET AL) 18. September 1990 siehe Spalte 10, Zeile 15 - Zeile 23; Anspruch 1	1,7
X	US,A,4 477 487 (TAKAO KOJIMA ET AL) 16. Oktober 1984 siehe Spalte 3, Zeile 6 - Zeile 29; Anspruch 1; Abbildung 1	1,2,8,19
X	US,A,5 035 961 (BRIAN RILEY) 30. Juli 1991 siehe Anspruch 1; Abbildung 6	1

-/--

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/DE 00425

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 336 (E-1237) 21. Juli 1992 & JP,A,04 101 361 (SANYO ELECTRIC CO LTD) 2. April 1992 siehe Zusammenfassung ---	1
X	DE,A,39 22 673 (SIEMENS AG) 24. Januar 1991 siehe Spalte 5, Zeile 10 - Zeile 29; Ansprüche 1,2,4,6 ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 506 (E-1148) 20. Dezember 1991 & JP,A,03 222 206 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO) 1. Oktober 1991 siehe Zusammenfassung ---	1,2,15
A	EP,A,0 439 938 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 7. August 1991 siehe Seite 1, Zeile 51 - Zeile 55 siehe Seite 3, Zeile 53 - Seite 4, Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 44 - Zeile 47; Ansprüche 1,10,11 ---	1,3,8, 19,20
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 12, 17. September 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 100909y, MIHARA, HIROSHI ET AL 'Solid-electrolyte fuel-cell electrode units, their manufacture and the fuel cells' siehe Zusammenfassung & JP,A,01 313 856 (NIPPON, KOKAN K. K.) 19. Dezember 1989 -----	15,17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationaler Zeichen
PCT/DE 00425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP-A-03285266	16-12-91	KEINE	
US-A-3442713	06-05-69	BE-A- 683076	27-12-66
		CH-A- 517383	31-12-71
		DE-A- 1596013	29-04-71
		FR-A- 1484476	
		GB-A- 1146483	
		NL-A- 6608734	27-12-66
FR-A-1513796		CH-A- 486783	28-02-70
		DE-A- 1571977	01-04-71
US-A-4957673	18-09-90	US-A- 5057362	15-10-91
US-A-4477487	16-10-84	JP-C- 1501009	28-06-89
		JP-A- 56160653	10-12-81
		JP-B- 62045496	28-09-87
		DE-A- 3118299	04-02-82
US-A-5035961	30-07-91	KEINE	
DE-A-3922673	24-01-91	KEINE	
EP-A-0439938	07-08-91	US-A- 4971830	20-11-90
		JP-A- 4215254	06-08-92
JP-A-01313856	19-12-89	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.